

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-090511

(43)Date of publication of application : 21.04.1988

(51)Int.Cl.

C08F 8/46

(21)Application number : 61-236080

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 06.10.1986

(72)Inventor : HIROSE TOSHIYUKI

## (54) MODIFIED POLYPROPYLENE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled modified polymer having improved adhesivity, by modifying a polypropylene with an unsaturated carboxylic acid, dissolving the modified polymer in a solvent and precipitating the modified polypropylene from the solution by the addition of a poor solvent, thereby removing a low-molecular weight polymer having an intrinsic viscosity of a specific range.

CONSTITUTION: A modified polypropylene is produced by melting and kneading a polypropylene and an unsaturated carboxylic acid or its anhydride (e.g. maleic anhydride) in the presence of a radical generator [e.g. 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3]. The modified polypropylene is dissolved in a solvent of polypropylene and added with a poor solvent of polypropylene to precipitate the modified polypropylene or the modified polypropylene is extracted with a solvent such as aliphatic, alicyclic, ester or ether solvent to remove 0.5W10wt% low-molecular weight polymer having an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of 0.1W1.0.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-90511

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 F 8/46

識別記号

MHW

庁内整理番号

7167-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 変性ポリプロピレン

⑯ 特 願 昭61-236080

⑰ 出 願 昭61(1986)10月6日

⑱ 発 明 者 広 瀬 敏 行 広島県大竹市御園1丁目3番5号

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外1名

明 細 書

1 発明の名称 変性ポリプロピレン

2. 特許請求の範囲

1) ポリプロピレンと不飽和カルボン酸またはその酸無水物とをラジカル発生剤の存在下に溶融混練して得られた変性ポリプロピレンより、

(i) 該変性ポリプロピレンをポリプロピレンの溶媒に溶解し、次いで該変性ポリプロピレンの貧溶媒を加えて変性ポリプロピレンを析出させることにより、あるいは、

(ii) 該変性ポリプロピレンを脂肪族系、脂環族系、エステル系、エーテル系より選ばれた溶媒により抽出処理することにより、

極限粘度 $\eta$ が0.1ないし1.0の範囲にある低分子量重合体を0.5ないし1.0重量%除去して得られる変性ポリプロピレン。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な変性ポリプロピレンに関する。さらに詳細には、変性時に生成する変性ポリプロピレンの後述の如き低分子量体が除かれることにより接着力の向上した変性ポリプロピレンおよびその製法に関する。

〔従来の技術〕

従来より、溶融法で製造された無水不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの接着力の低さを改善するために、原因と考えられる変性ポリプロピレン中の未反応モノマーの除去技術の研究が行なわれている。例えば、特公昭56-9925号では多価アミンまたは多価アルコール等と未反応のモノマーを反応させて系内に固定する技術が開示されている。また特開昭54-99193号では製造ペレットを溶剤抽出する方法が開示

されている。さらに特開昭56-118411号では製造ペレットを温・熱風あるいは温・熱水処理する技術が開示されている。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら上記した先行技術は全て未反応モノマーの除去に着目したものであり、実施して得られた変性ポリプロピレンからは未反応モノマーは除かれているものの、さらなる接着力の改善が望まれていた。例えば前記特開昭54-99193号公報には変性ポリオレフィンから接着性阻害物質を除去する条件としてポリオレフィンおよび未反応モノマーの良溶媒を用い変性ポリオレフィンを実質的に溶解しない温度域で処理することが必要とされ、実施例においては①変性ポリプロピレンのペレットやパウダーをキシレンやトルエンで処理したり（実施例1ないし5）、あるいは②キシレンで処理後、更

らの接着性阻害低分子量体が効果的に除去されていることがわかつている。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで本発明はより接着力の改善された溶融法変性ポリプロピレンを提供することを目的としている。

即ち本発明は、ポリプロピレンと不飽和カルボン酸またはその酸無水物とをラジカル発生剤の存在下に溶融混練して得られた変性ポリプロピレンより、

(Ⅰ) 該変性ポリプロピレンをポリプロピレンの溶媒に溶解し、次いで該変性ポリプロピレンの貧溶媒を加えて変性ポリプロピレンを析出させることにより、あるいは、

(Ⅱ) 該変性ポリプロピレンを脂肪族系、脂環族系、エステル系、エーテル系より選ばれる溶媒により抽出処理することにより、

にアセトン等を添加する方法（実施例6～8、12～13）、③キシレンとアセトン等の混合溶媒で処理する方法（実施例9～11）が示されている。このような方法においては、変性ポリプロピレンから除去されるのはいずれも同号公報に記載の接着性阻害物質であり、条件によつてその他に除去されるものがあつても、それは主に比較的結晶性の高い低分子量体である。しかし本発明者らの研究によれば、溶融法カルボン酸変性ポリプロピレンの接着性を向上させるために抽出すべき接着性阻害物質は酸変性されたポリプロピレンの低分子量体であることがわかつている。しかもカルボン酸のグラフトしていない低分子量体は酸変性ポリプロピレンの接着力にほとんど影響せず、さらに結晶性の低い低分子量体ほど接着力に悪影響を与えることがわかつている。本発明の変性ポリプロピレンはこれ

極限粘度 $\eta$ が0.1ないし1.0の範囲にある低分子量重合体を除去して得られる変性ポリプロピレンを要旨とする。

本発明の変性ポリプロピレンは上記のように特徴づけられるため、従来接着力が不充分であつた溶融法変性ポリプロピレンの接着力が改善されナイロン、ケン化エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVALと略記する）あるいは金属等への接着力が良好なものとなつた。これにより本発明に従つて得られた変性ポリプロピレンはポリプロピレンとその他の樹脂（例えばナイロン、EVAL等）または金属との積層体を形成する際に有効である。

本発明の実施に使用されるポリプロピレンとしては、プロピレンを主モノマーとするポリマーであつて、ホモポリプロピレン、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エ

テレンブロック共重合体、プロピレン-α-オレフィン共重合体またはこれらの混合物が例示される。

本発明の実施に使用される不飽和カルボン酸およびその酸無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸、シトラコン酸、クロトン酸、ナジック酸（エンドシス-ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エ、-2,3ジカルボン酸、フマル酸、イタコン酸またはシトラコン酸、無水マレイン酸または無水イタコン酸、無水ナジック酸などがあり、好ましくは無水マレイン酸が例示される。また不飽和カルボン酸またはその酸無水物の添加量は通常0.01~20 Phr好ましくは0.1~5 Phrである。

本発明の実施に使用されるラジカル発生剤としては、通常は有機過酸化物が好ましく用い

い。

本発明の変性ポリプロピレンを得る際の低分子量体の除去にあたっては、下記の如き溶媒と操作による。すなわち、(i)変性ポリプロピレンを通常加熱下にポリプロピレンの溶媒に溶解し、次いで通常冷却し、続いて脂肪族系のアルコールまたはケトンの如き変性ポリプロピレンの良溶媒を加えることにより析出する変性ポリプロピレンを回収する方法、あるいは(ii)該変性ポリオレフィンを脂肪族系、脂環族系、エステル系、エーテル系より選ばれる溶媒により抽出処理する方法である。該二法の中では、操作の簡便性および経済的見地より好ましくは後者である。また(i)法における溶媒は加熱下ポリプロピレンを溶解し得るものでなければならぬが(ii)法における溶媒は必ずしもポリプロピレンの溶媒でなくてもよい。除去する低分子

れる。具体的には、ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5(ジ-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5(ジ-tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3またはジクミルパーオキサイド等が例示される。該添加量は通常は0.001~5 Phrであり好ましくは0.01~1 Phrである。

本発明の変性ポリプロピレンを使用する際には、通常ポリマーに添加される添加物を使用できる。このような添加剤としては、耐熱剤、耐侯剤、安定剤、滑剤、帯電防止剤、移剤、顔料、ブロッキング防止剤または架料等が例示される。添加の方法は、上記物質をポリプロピレン、不飽和カルボン酸またはその酸無水物およびラジカル発生剤とともに押出機、ニーダー等により熔融混練すればよいが、本発明の変性ポリプロピレンを製造したのちに添加することが好まし

い。最体の極限粘度(η)は後述の通りであるが、その調整は、(i)においては溶液の濃度、冷却温度、溶媒に對する溶媒比の添加割合等によつて、(ii)においては抽出温度と抽出時間等によつて行うことができる。

これらの操作により取り除かれる低分子量体の量とその極限粘度(η)は一般的に密接な関係があり、量が増えと一般に(η)は大きくなる。しかし、これは原料変性プロピレンの性状により異なり、常に一定ではない。該低分子量体の極限粘度(η)は0.1ないし1.0 dl/g、好ましくは0.1ないし0.9 dl/g、とくに好ましくは0.2ないし0.8 dl/gの各範囲である。該低分子量体の極限粘度(η)が0.1 dl/g未満である場合、先に述べた接着性阻害低分子量体の除去が十分でなく効果的でない。また該極限粘度(η)が1.0 dl/gを超えるものを除去しようとする、得られる変性ポ

リプロピレンの収率が大きく減少するのみならず、接着性に関してもより以上の改良効果は期待できない。該低分子量体の極限粘度が前記必須範囲にある場合、その取り除かれる量は前述の如く原料変性ポリプロピレンの性状によつて変化するが、通常原料変性ポリプロピレンに対し、約0.5ないし1.0重量%であることが必要であり、好ましくは0.6ないし0.8重量%である。また該低分子量体のX線回折法による結晶化度は通常20%以下であり、好ましくは10%以下である。

ここで使用される溶媒(4)としてはポリプロピレンを80℃~130℃で加熱すれば溶解し得るものであつて、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素又はこれらをハロゲン化したもの、さらにはヘキサン、ヘプタン、デカンなどの飽和脂肪族炭化水素およびこれらをハロゲン化

ビレンを評述するが、これに限定する主旨のものではない。

#### 〔実施例〕

##### 実施例1~3、比較例1~3

I) MFR 0.4 g/10 min、エチレン含量3.3モル%のプロピレン-エチレンランダム共重合体100重量部に、無水マレイン酸を0.3重量部および2,5-ジメチル-2,5-ジ(テ-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3を0.05重量部混合し、径15mm中、L/D=28の押出機にて200℃で押出し、水冷後ペレット化した。こうして得られた変性ポリプロピレンは、無水マレイン酸が0.17重量%グラフトしていた。

II) 上記より得られた変性ポリプロピレンを粉砕後、ヘキサン溶媒で時間を変えてソックスレー抽出し、抽出残の変性ポリプロピレンを得た。この抽出残の変性ポリプロピレンの(4)は実施例

したもの、シクロヘキサンなどの脂環族系炭化水素およびこれらのハロゲン化物などが例示できる。例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、エタノールやメタノール、プロパノールなどの低級アルコール類を例示することができる。例としてはヘキサン、ヘプタン、デカンなどの飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族系炭化水素、酢酸イソアミルなどのエステル類ジエチルエーテルなどのエーテル類であり、好ましくは飽和脂肪族系炭化水素を例示することができる。上記により得られる本願発明の変性ポリプロピレンの極性粘度(4)は通常1.1ないし4.0の範囲のものが該変性ポリプロピレンの接着剤としての用途の観点から好ましく、とくに1.2ないし3.8の範囲のものが好ましい。

以下、実施例に従つて本発明の変性ポリプロ

ピレンを評述するが、これに限定する主旨のものではない。

#### 試料調製

①プレス条件：予熱3分、加圧加熱3分(60 kg/cm<sup>2</sup>)  
温度230℃

②変性ポリプロピレンのシート厚：0.1mm

③試験片：プレスシートを1cm幅に切出して得た。

④接着法：ヒートシール法、圧力1 kg/cm<sup>2</sup> 温度260℃、5秒間

⑤被着体：ナイロン(シート厚0.1mm)

接着強度(180°剝離強度)の測定(常温下)

①機 種：インストロン試験機

②引張速度：50 mm/min

表 1

No.	抽出低分子量ポリプロピレン			接着強度 (g/cm)
	( $\eta$ )(dl/g)	抽出量(wt%)	結晶化度(%)	
比較例 1	0	0	0	0
比較例 2	0.05	0.2	0	30
比較例 3	0.08	0.4	0	80
実施例 1	0.13	0.7	0	200
実施例 2	0.17	1.0	0	440
実施例 3	0.21	1.4	0	1200
実施例 4	0.32	2.4	0	2400
実施例 5	0.40	3.8	0	剝離不能

実施例 6～9

実施例 1 の 1) を同様に繰り返して得た変性ポリプロピレン 25 g を 500 ml のトルエンに 100℃にて溶解した。この溶液を冷却し変性ポリプロピレンを析出させた後、アセトンを加えろ過して得た変性ポリプロピレンより前記の方法にて試料を調製し接着強度を測定した。一

化度を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

No.	抽出時間(hr)	抽出低分子量ポリプロピレン			接着強度 (g/cm)
		( $\eta$ )(dl/g)	抽出量(wt%)	結晶化度(%)	
比較例 4	0.1	0.08	0.5	0	75
実施例 10	0.5	0.12	0.7	0	250
実施例 11	1.0	0.23	1.7	0	1050
実施例 12	2.0	0.35	3.2	0	2420
実施例 13	5.0	0.46	4.5	0	剝離不能

比較例 5、6

実施例 1 の 1) を同様に繰り返して得た変性ポリプロピレンのペレット 10 g にキシレン 100 ml を加え 80℃で所定時間攪拌し、その後ろ過して得られたペレットの接着強度を測定した。また抽出溶媒のエバポレートにより得られた低分子量ポリプロピレンの極限粘度( $\eta$ )と結晶化度を測定した。結果を表 4 に示す。

方、溶剤により抽出された低分子量体の ( $\eta$ ) および結晶化度を測定した。接着強度と ( $\eta$ ) の関係を表 2 に示す。

表 2

No.	アセトン/トルエン 体積比	抽出低分子量ポリプロピレン			接着強度 (g/cm)
		( $\eta$ )(dl/g)	抽出量(wt%)	結晶化度(%)	
実施例 6	3.00	0.18	1.3	0	430
実施例 7	1.00	0.22	1.6	0	1100
実施例 8	0.50	0.32	2.8	0	2400
実施例 9	0.25	0.63	6.5	0	剝離不能

実施例 10～13、比較例 4

実施例 1 の 1) を同様に繰り返して得た変性ポリプロピレンのペレット 10 g にヘキサン 100 ml を加え還流しながら所定時間攪拌し、その後ろ過して得られたペレットの接着強度を測定した。また抽出溶媒のエバポレートにより得られた低分子量ポリプロピレンの極限粘度( $\eta$ )と結晶

表 4

No.	抽出時間(hr)	低分子量ポリプロピレン			接着強度 (g/cm)
		( $\eta$ )(dl/g)	抽出量(wt%)	結晶化度(%)	
比較例 5	1	1.05	7	31	100
比較例 6	2	1.20	12	33	520

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 高木千嘉



外 1 名